



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 817 684 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.11.1999 Patentblatt 1999/44**

(21) Anmeldenummer: **96910016.3**

(22) Anmeldetag: **26.03.1996**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B05D 7/00, B05D 7/14,**  
**B05D 1/36, B05D 1/38**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP96/01316**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 96/30131 (03.10.1996 Gazette 1996/44)**

**(54) VERFAHREN ZUR MEHRSCHEIDLACKIERUNG**

METHOD OF APPLYING A MULTIPLE-LAYER ENAMELLING

PROCEDE DE MISE EN PEINTURE MULTICOUCHE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL PT SE**

• KIMPEL, Matthias

58332 Schwelm (DE)

• KLEIN, Klausjörg

42289 Wuppertal (DE)

• DÖBERT, Jürgen

45549 Sprockhövel (DE)

(30) Priorität: **31.03.1995 DE 19512017**

(74) Vertreter: Hrabal, Ulrich, Dr.

Türk, Gille, Hrabal, Leifert

Brucknerstrasse 20

40593 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.01.1998 Patentblatt 1998/03**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 402 181**

**EP-A- 0 595 186**

**FR-A- 2 335 270**

(73) Patentinhaber:  
**Herberts Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
42285 Wuppertal (DE)**

(72) Erfinder:

• ERNE, Marcus  
58256 Ennepetal (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen.

[0002] Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Basislack/Klarlack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosse aufgebracht wird. Dabei werden Basislack und Klarlack bevorzugt naß-in-naß appliziert, d.h. der Basislack wird nach einer Abluftzeit, gegebenenfalls unter Erwärmung, und nach anschließender Applikation eines Klarlacks gemeinsam mit diesem eingearbeitet. Es sind auch der Reduzierung weiterer Einbrennschritte dienende Verfahren bekannt geworden, bei denen elektrophoretisch aufgebrachte Grundierung und Füllerschicht nach dem Naß-in-Naß-Verfahren aufgebracht werden, wie beispielsweise in DE-A-41 26 476 oder EP-A-0 595 186 beschrieben. Die Füllerschichten müssen in einer für Füllerlacke üblichen Trockenfilmdicke von 30 µm und mehr aufgebracht werden.

[0003] Bei der Arbeitsweise nach DE-A-41 26 476 und EP-A-0 595 186 gelten Einschränkungen für die Zusammensetzung der naß-in-naß aufgebrachten Füllerschichten, d.h. es können nicht beliebige Füllerüberzugsmittel verwendet werden. Darüber hinaus müssen Elektrotauchlackmaterial und Füllermaterial in ihren Eigenschaften aufeinander abgestimmt sein.

[0004] Aus der EP-A-0 265 363 ist es bekannt, eine zuvor eingearbeitete kataphoretisch aufgebrachte Grundierung mit einer nach dem Naß-in-Naß-Verfahren aufgebrachten zweischichtigen Basislack/Klarlack-Deckschicht zu versehen. Die Füllerschicht wird eingespart. Problematisch ist jedoch, daß Steinschlagschäden an nach diesem Verfahren lackierten Kraftfahrzeugen besonders augenfällig zu Tage treten, da die Grundierungsschicht bei Steinschlag durch Decklackenthaftung freigelegt wird. Der Korrosionsschutz ist dann zwar noch gewährleistet, der optische Eindruck kann jedoch nicht toleriert werden.

[0005] Aus Gründen der Rationalisierung und der Materialersparnis besteht in der Kraftfahrzeuglackierung der Wunsch nach Schichtdickenreduzierung des Lackaufbaus, ohne jedoch wesentliche Einbußen in dessen Gesamteigenschaftsniveau zuzulassen.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeuglackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau, jedoch verringriger Schichtdicke des Gesamtdecklackaufbaus bereitzustellen, welches den Aufwand der Abstimmung der einzelnen Lackschichten untereinander minimiert und mit möglichst wenigen Einbrennschritten durchführbar ist.

[0007] Überraschenderweise wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung von elektrisch leitfähigen Substraten durch elektrophoretische Abscheidung einer ersten Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen

Überzugsmittel und anschließenden Auftrag weiterer Überzugsschichten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf die durch elektrophoretische Abscheidung erhaltene erste Überzugsschicht naß-in-naß eine zweite Überzugsschicht aus einem ersten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen wird und die so erhaltene erste und zweite Überzugsschicht gemeinsam eingearbeitet werden, worauf eine dritte Überzugsschicht aus einem zweiten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen und auf diese naß-in-naß eine vierte Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel aufgetragen und die dritte und vierte Überzugsschicht gemeinsam eingearbeitet werden, wobei die Gesamt-trockenschichtdicke (Summe der Schichtdicken) der aus den Basislacküberzugsmitteln erzeugten zweiten und dritten Überzugsschicht zwischen 15 und 40 µm, bevorzugt zwischen 20 und 35 µm, liegt und der Anteil der zweiten Überzugsschicht zwischen 20 und 50 %, bevorzugt zwischen 25 und 40 %, der Gesamt-trockenschichtdicke von zweiter und dritter Überzugsschicht beträgt.

[0008] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es möglich direkt auf die noch nicht eingearbeitete elektrophoretisch abgeschiedene erste Überzugsschicht ein Basislacküberzugsmittel aufzubringen und dieses gemeinsam mit der elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsschicht einzubrennen, wobei Füllerschichten oder andere Zwischenschichten entfallen.

[0009] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß das gemeinsame Einbrennen der dritten und vierten Überzugsschicht bei einer Temperatur erfolgt, die gleich der beim gemeinsamen Einbrennen der ersten und zweiten Überzugsschicht herrschenden Einbrenntemperatur ist oder besonders bevorzugt diese unterschreitet.

[0010] Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (ETL), die keiner besonderen Beschränkung unterliegen, verwendet werden zur Erzeugung der ersten Überzugsschicht, nämlich einer Grundierung.

[0011] Dabei handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%. Der Festkörper wird gebildet aus für die Elektrotauchlackierung üblichen Bindemitteln, die ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmenten, Füllstoffen und/oder üblichen Additiven. Die ionischen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. saure Gruppen, wie -COOH-Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z.B. basische Gruppen, wie Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammoniumgruppen, Phosphonium-, und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basi-

schen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quarternisiert vorliegen oder sie werden zumindest teilweise mit einem üblichen Neutralisationsmittel, einer Säure, z.B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyester, Epoxidharzen, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300 bis 10000 und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen -COOH, -SO<sub>3</sub>H und/oder -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z.B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

[0012] Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbar sind jedoch kathodische Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte EpoxidharzKohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

[0013] Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden sogenannte "non-yellowing"-KTL-Systeme eingesetzt, die eine Vergilbung oder Verfärbung der Mehrschichtlackierung beim Einbrennen vermeiden. Beispielsweise handelt es sich dabei um mittels speziell ausgewählter blockierter Polyisocyanate vernetzende KTL-Systeme, wie beispielsweise in EP-A-0 265 363 beschrieben.

5 [0014] Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer kann das Elektrotauchlack (ETL)-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente und Füllstoffe kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente und Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talcum oder Siliciumdioxid.

10 [0015] Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z.B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

15 [0016] Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischäummittel, Lösemittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

20 [0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden für die Erzeugung der zweiten und der dritten Überzugsschicht an sich bekannte farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet, wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

25 [0018] Die für die Erzeugung der zweiten und dritten Überzugsschicht erfindungsgemäß verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

30 [0019] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Systeme auf Basis organischer Lösemittel handeln oder es handelt sich bevorzugt um Lacke auf Wasserbasis, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z.B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch, stabilisiert sind.

35 [0020] Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der zweiten und dritten Überzugsschicht verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%,

bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislacks. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/freies Isocyanat, Hydroxyl/blockiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Lack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken enthaltenen Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

[0021] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

[0022] Weiterhin können die Basislacke lackübliche Hilfsstoffe enthalten, wie z.B. Füllstoffe, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Verbindung mit Antioxidantien.

[0023] Beispiele für Basislacksysteme auf Lösemittelbasis, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, findet man in DE-A-37 15 254, DE-A-39 13 001, DE-A-41 15 948, DE-A-42 18 106, EP-A-0 289 997 und WO-91 00 895.

[0024] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Wasserbasislacksysteme findet man in DE-A-29 26 584, DE-A-36 28 124, DE-A-38 41 540, DE-A-39 03 804, DE-A-39 15 459, DE-A-40 01 841, DE-A-40 09 857, DE-A-40 11 633, DE-A-41 07 136, DE-A-41 22 266, EP-A-0 089 497, EP-A-0 226 171, EP-A-0 228 003, EP-A-0 287 144, EP-A-0 297 576, EP-A-0 301 300, EP-A-0 353 797, EP-A-0 354 261, EP-A-0 401 565, EP-A-0 424 705, EP-A-0 422 357, EP-A-0 512 524 und EP-A-0 584 818.

[0025] Dabei können für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte zweite und dritte Überzugsschicht unterschiedliche Basislacke, bevorzugt jedoch ähnliche Basislacke oder besonders bevorzugt jeweils dieselbe Basislack eingesetzt werden, wie im folgenden erläutert wird.

[0026] Beispielsweise kann für die Erzeugung der zweiten Überzugsschicht ein lösemittelbasierender Basislack oder bevorzugt ein wasserverdünntbarer Basislack verwendet werden. Die gleiche Auswahlmöglichkeit besteht für die dritte Überzugsschicht, es ist jedoch bevorzugt für beide Überzugsschichten entweder jeweils einen lösemittelbasierenden Basislack oder

jeweils einen Wasserbasislack zu verwenden. Es ist besonders bevorzugt, wenn die Festharzzusammensetzung der für die Erzeugung der zweiten und dritten Überzugsschicht eingesetzten Basislacke im wesentlichen gleich ist, d.h. die qualitativ gleiche Festharzzusammensetzung aufweist (die gleichen Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer vorliegen) und in der quantitativen Festharzzusammensetzung lediglich eine Schwankungsbreite von unter 30 %, bevorzugt unter 20 %, besonders bevorzugt unter 15 %, jeweils bezogen auf den relativen Gewichtsanteil der einzelnen Bindemittel und gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer aufweist. Zusätzlich ist es bevorzugt, wenn der zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht verwendete Basislack einen Farbton aufweist, der dem des zur Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Basislacks nahekommt oder besonders bevorzugt mit diesem identisch ist. Bevorzugt ist unter einander nahekommenden Farbtönen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß der sich aus Helligkeitsdifferenz, Bunttondifferenz und Buntheitsdifferenz zusammensetzende Farbabstand zwischen den jeweils bei deckender Lackierung und einer Meßgeometrie von (45/0°) bestimmten Farbtöne der zweiten und der dritten Überzugsschicht einen n-fachen  $\Delta E^*$ (CIELAB)-Wert nicht überschreitet. Dabei gilt als  $\Delta E^*$ (CIELAB)-Bezugswert derjenige Wert, der sich in dem dem Fachmann geläufigen CIE-x,y-Diagramm (Chromatizitätsdiagramm) in Anlehnung an DIN 6175 für den Farbton der dritten Überzugsschicht ergibt und wobei folgende Beziehung gilt:

- $n \leq 90$  im mit  $\Delta E^* = 0,3$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,
- $n \leq 50$  im mit  $\Delta E^* = 0,5$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,
- $n \leq 40$  im mit  $\Delta E^* = 0,7$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,
- $n \leq 30$  im mit  $\Delta E^* = 0,9$  gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms.

[0027] Im Falle der für die Erzeugung der zweiten und dritten Überzugsschicht bevorzugt verwendeten Wasserbasislacke kann das erfindungsgemäße Verfahren in einer besonderen Ausführungsform durchgeführt werden. Dabei wird für die Erzeugung der zweiten Überzugsschicht aus dem Spritzkabinenumlaufwasser recyceltes Overspray, das bei der Erzeugung der dritten Überzugsschicht anfällt, verwendet. Ein solcher recycelter Wasserbasislack kann beispielsweise durch Ultrafiltration aus dem Kabinenumlaufwasser gewonnen werden. Im allgemeinen wird eine Vielzahl von Farbtönen in der Serienlackierung verarbeitet. Daher wird bevorzugt so gearbeitet, daß die für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Wasserbasislacke zu geeigneten Farbgruppen zusammengefaßt werden, so daß ein oder mehrere recycelte Wasserbasislacke gewonnen werden,

die jeweils einen Mischfarbton aufweisen. Die Zusammenfassung zu Farbgruppen bei der Erzeugung der dritten Überzugsschicht kann beispielsweise so erfolgen, daß die sich bildenden Mischfarbtöne der anschließend für die Erzeugung der zweiten Überzugsschicht eingesetzten Wasserbasislack-Recyclate und der Farbton des jeweiligen für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Wasserbasislacks einander nahekommen. Dieses Nahekommen ist beispielsweise genau so zu verstehen, wie vorstehend für den Farbabstand erläutert.

[0028] Es versteht sich von selbst, daß es bei der Zusammensetzung der Farbgruppen zusätzlich bevorzugt ist, wenn die unterschiedlich pigmentierten Wasserbasislacke eine im wesentlichen gleiche Festharzzusammensetzung aufweisen, d.h. sie besitzen bevorzugt die qualitativ gleiche Festharzzusammensetzung und weisen in ihrer quantitativen Festharzzusammensetzung lediglich eine Schwankungsbreite in den relativen Gewichtsanteilen der einzelnen Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern von unter 30 %, bevorzugt unter 20 %, besonders bevorzugt unter 15 % auf.

[0029] Als Klarlacküberzugsmittel für die Erzeugung der vierten Überzugsschicht sind grundsätzlich alle bekannten oder transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln. Sie können lösemittelfrei (flüssig oder als Pulverklarlack) sein, oder es kann sich um Systeme auf der Basis von Lösemitteln handeln oder es handelt sich um wasserverdünnbare Klarlacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z.B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch, stabilisiert sind. Bei den wasserverdünnbaren Klarlack systemen kann es sich um wasserlösliche oder in Wasser dispergierte Systeme, speziell Emulsionssysteme handeln. Die Klarlacküberzugsmittel härteln beim Einbrennen unter Ausbildung kovalenter Bindungen infolge chemischer Vernetzung aus.

[0030] Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacken handelt es sich um übliche Klarlacküberzugsmittel, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder Poly(meth)acrylharze verwendet werden. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Carboxyl/Epoxid, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/Methylolether, an

5 Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/freies Isocyanat, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/blockiertes Isocyanat, (Meth)acryloyl/CH-acide Gruppe. In diesem Zusammenhang sind unter direkt an Silizium gebundenen Hydroxylgruppen auch latente Silanolgruppen, wie z.B. Alkoxy silangruppen, zu verstehen. Sofern miteinander verträglich können auch mehrere solcher komplementären Funktionalitäten in einem Klarlack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Klarlacken enthaltenen Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

[0031] Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlauffmittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien enthalten.

[0032] Beispiele für ein-(1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wässrige Klarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

[0033] Beispiele für ein-(1K) oder zweikomponentige (2K) Wasserklarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

[0034] Beispiele für Pulverklarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in EP-A-0 509 392, EP-A-0 509 393, EP-A-0 522 648, EP-A-0 544 206, EP-A-0 555 705, DE-A-42 22 194, DE-A-42 27 580.

[0035] Als Substrat für das erfindungsgemäße Verfahren sind elektrisch leitfähige Materialien, wie beispielsweise Metalle geeignet. Insbesondere geeignet sind z.B. Automobilkarossern oder Teile davon, sie können aus vorbehandeltem oder unvorbehandeltem Metall, aus mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenem Metall oder elektrisch leitendem oder mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenen Kunststoff bestehen. Beispielsweise kann eine elektrisch leitfähige Schicht auf den Metallsubstraten durch elektrophoretische Abscheidung und Einbrennen eines entsprechenden Überzugs gebildet werden sein. Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht, insbesondere in Form einer Korrosionsschutzgrundierung, elektrophoretisch in üblicher Weise und in einer für ETL-Grundierungen üblichen Trockenschichtdicke von 15 bis 35 µm abgeschieden. Im besonderen Fall vorbeschichteter Substrate erhält man Mehrschichtlackierungen mit mehr als den erfindungsgemäß erzeugten vier Überzugsschichten, dennoch wird in der Folge die beim

erfindungsgemäßen Verfahren zuerst aufgebrachte Elektrotauchlackschicht als erste Überzugsschicht bezeichnet.

[0036] Die erfindungsgemäß erzeugte erste Überzugsschicht wird zur Entfernung nicht festhaftender überschüssiger Lackanteile mit einer wäßrigen Lösung oder Wasser abgespült und danach vor dem Naß-in-Naß-Auftrag der zweiten Überzugsschicht aus einem ersten farb- und/oder effektgebenden Basislack oder einem einen Mischfarbton aufweisenden Basislack-Reyclat von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Das geschieht z.B. durch Ablüften. Dieses kann beispielsweise durch IR-Strahlung und/oder durch einen gegebenenfalls erwärmteten Luftstrom geschehen, der über das Substrat geführt wird. Die Temperatur des Luftstroms kann beispielsweise bei Raumtemperatur bis 120°C liegen, bevorzugt liegt sie über 80°C. Dabei soll eine Vernetzung des Elektrotauchlackfilms nicht stattfinden.

[0037] Auf das so erhaltene mit einer unvernetzten ETL-Schicht versehene Substrat wird die zweite Überzugsschicht aus dem ersten farb- und/oder effektgebenden Basislack durch Spritzen aufgetragen. Beispiele für geeignete Spritzauftragsverfahren sind Druckluftspritzen, Airless-Spritzen oder elektrostatisches (ESTA)-Hochrotationsspritzen. Nach einer kurzen Abluftzeit, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen bis 80°C, wird das Werkstück mit den beiden Überzugsschichten beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 190°C, beispielsweise bevorzugt zwischen 140 und 180°C, eingebrannt. Nach dem Einbrennen kann die Oberfläche gegebenenfalls nachbehandelt werden, z.B. durch Schleifen um z.B. Fehler zu reparieren.

[0038] Anschließend erfolgt erfindungsgemäß der Spritzauftrag der dritten Überzugsschicht aus dem zweiten farb- und/oder effektgebenden Basislack, beispielsweise durch Druckluftspritzen, Airless-Spritzen oder ESTA-Hochrotationsspritzen, wobei es erfindungswesentlich ist, daß die Gesamtrockenschichtdicke aus der zweiten und der dritten Überzugsschicht zwischen 15 und 40 µm, bevorzugt zwischen 20 und 35 µm beträgt, wobei der Anteil der ersten farb- und/oder effektgebenden Überzugsschicht zwischen 20 und 50 %, bevorzugt zwischen 25 und 40 % der Gesamtrockenschichtdicke der aus den farb- und/oder effektgebenden Überzugsmitteln erzeugten Überzugsschichten beträgt. Beispielsweise beträgt die Trockenschichtdicke der zweiten Überzugsschicht zwischen 5 und 15 µm und die der dritten Überzugsschicht liegt bei für Basislackschichten üblichen 10 bis 30 µm. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß die geringe Schichtdicke der zweiten Überzugsschicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht, ohne daß eine besondere Abstimmung zwischen dem zur Erzeugung der ersten Überzugsschicht verwendeten Elektrotauchlack und dem zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht verwendeten Basislack notwendig ist.

[0039] Im Anschluß an die Applikation der dritten Überzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Abluftphase, z.B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag des Klarlacks im Naß-in-Naß-Verfahren.

5 [0040] Die vierte Überzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen Klarlack oder Pulverklarlack (in diesem Fall handelt es sich um eine Trocken-in-Naß-Applikation) in einer für Klarlackschichten üblichen Trockenschichtdicke von bevorzugt 30 bis 80 µm überlackiert und gemeinsam mit der dritten Überzugsschicht eingearbeitet. Dabei ist die Einbrenntemperatur bevorzugt gleich der beim gemeinsamen Einbrennen der ersten und Zweiten Überzugsschicht herrschenden Einbrenntemperatur oder besonders bevorzugt wird diese unterschritten. Beispielsweise liegt die Einbrenntemperatur beim gemeinsamen Einbrennen der dritten und vierten Überzugsschicht bei bis zu 160°C, bevorzugt unter 140°C.

20 [0041] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung vierschichtiger oder auch mehrschichtiger Lackierungen, insbesondere Kraftfahrzeuglackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik, der Füllerschichten und/oder andere Zwischenschichten einschließt, verringelter Gesamtschichtdicke und vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau. Es sind nur zwei Einbrennschritte notwendig. Eine Abstimmung der zur Erzeugung der ersten und der zweiten Überzugsschicht verwenden Überzugsmittel untereinander ist nicht notwendig. Insbesondere im Falle der Verwendung von Wasserbasislacken im erfindungsgemäßen Verfahren besteht die Möglichkeit des Oversprayrecyclings durch Verwendung des aufkonzentrierten Oversprays bei der Erzeugung der zweiten Überzugsschicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Mehrschichtlackierung von elektrisch leitfähigen Substraten durch elektrophoretische Abscheidung einer ersten Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel, und anschließenden Auftrag weiterer Überzugsschichten, dadurch gekennzeichnet, daß auf die durch elektrophoretische Abscheidung erhaltene erste Überzugsschicht naß-in-naß eine zweite Überzugsschicht aus einem ersten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen wird und die so erhaltene erste und zweite Überzugsschicht gemeinsam eingebrannt werden, worauf eine dritte Überzugsschicht aus einem zweiten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen und darauf naß-in-naß eine vierte Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel aufgetragen und die dritte und vierte Überzugsschicht gemeinsam eingebrannt werden, wobei die Gesamtrockenschichtdicke der aus den Basislacküberzugsmitteln erzeugten zweiten und dritten Überzugsschicht zwischen 15 und 40 µm liegt und der Anteil der zweiten Überzugs-

schicht zwischen 20 und 50 % der Gesamtrohenschichtdicke von zweiter und dritter Überzuschicht beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtrockenschichtdicke der aus den Basislacküberzugsmitteln erzeugten zweiten und dritten Überzugsschicht zwischen 20 und 35 µm liegt.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der zweiten Überzugsschicht an der Gesamtrockenschichtdicke der aus den Basislacküberzugsmitteln erzeugten zweiten und dritten Überzugsschicht zwischen 25 und 40 % der Gesamtrockenschichtdicke von zweiter und dritter Überzugsschicht liegt.
  4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der zweiten und dritten Überzugsschicht Basislacküberzugsmittel verwendet werden, deren Farbtöne einander nahekommen oder bevorzugt gleich sind.
  5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der zweiten und dritten Überzugsschicht Basislacküberzugsmittel verwendet werden, die die gleichen Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthalten.
  6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die zweite und dritte Überzugsschicht jeweils ein Wasserbasislacküberzugsmittel verwendet wird.
  7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Basislacküberzugsmittel verwendet werden, in denen die Bindemittel und gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer in gleicher Quantität vorliegen oder die quantitative Schwankungsbreite der Bindemittel und gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer in der Festharzzusammensetzung jeweils bezogen auf deren relative Gewichtsanteile unter 30 % beträgt.
  8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht ein Wasserbasislacküberzugsmittel verwendet wird, das unter Verwendung oder zumindest teilweiser Verwendung von dem bei der Herstellung der dritten Überzugsschicht anfallenden Overspray gewonnen wird.
  9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Mehrschichtlackierung von Kraftfahrzeugkarossen oder

deren Teilen verwendet wird.

- 10. Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teile mit einer Mehrschichtlackierung, erhalten nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 9.**

## **Claims**

1. A process for multilayer lacquer coating of electrically conductive substrates by electrophoretic deposition of a first coating layer from an electrophoretically depositable aqueous coating composition, and subsequent application of further coating layers, characterised in that a second coating layer of a first coloured and/or effect base lacquer coating composition is applied wet-on-wet to the first coating layer obtained by electrophoretic deposition and the first and second coating layers thus obtained are stoved together, whereupon a third coating layer of a second coloured and/or effect base lacquer coating composition is applied and a fourth coating layer of a clear lacquer coating composition is applied thereto wet-on-wet and the third and fourth coating layers are stoved together, wherein the overall dry film thickness of the second and third coating layers produced from the base lacquer coating compositions is between 15 and 40 µm and the second coating layer accounts for between 20 and 50 % of the overall dry film thickness of the second and third coating layers.
  2. A process according to claim 1, characterised in that the overall dry film thickness of the second and third coating layers produced from the base lacquer coating compositions is between 20 and 35 µm.
  3. A process according to claim 1 or claim 2, characterised in that the proportion accounted for by the second coating layer of the overall dry film thickness of the second and third coating layers produced from the base lacquer coating compositions is between 25 and 40 % of the overall dry film thickness of the second and third coating layers.
  4. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that, to produce the second and third coating layers, base lacquer coating compositions are used which are of similar or preferably identical shades.
  5. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that, to produce the second and third coating layers, base lacquer coating compositions are used which contain identical binders and optionally cross-linking agents.
  6. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that an aqueous base lac-

- quer coating composition is used for each of the second and third coating layers.
7. A process according to claim 5 or claim 6, characterised in that base lacquer coating compositions are used, in which the binders and optional cross-linking agents are present in equal quantities or the amount by which the quantities of binders and optional cross-linking agents in the solid resin composition may vary, in each case in relation to their relative percentages by weight, is less than 30 %. 5
8. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that an aqueous base lacquer coating composition is used to produce the second coating layer, which aqueous base lacquer coating composition is obtained using, or using at least in part, the overspray arising during production of the third coating layer. 10
9. A process according to any one of the preceding claims, characterised in that it is used for multilayer lacquer coating of motor vehicle bodywork or components thereof. 15
10. Motor vehicle bodywork or components thereof having a multilayer lacquer coating obtained by the process according to any one of claims 1 to 9. 20
- Revendications**
1. Procédé de mise en peinture multicouche de substrats électriquement conducteurs par dépôt électrophorétique d'une première couche de revêtement faite d'un produit de revêtement aqueux pouvant être déposé par électrophorèse suivi du dépôt d'autres couches de revêtement, caractérisé en ce que, sur la première couche de revêtement obtenue par dépôt électrophorétique, on dépose humide sur humide une deuxième couche de revêtement faite d'un premier produit de revêtement en laque de base donnant la couleur et/ou l'effet et les première et deuxième couches de revêtement ainsi obtenues sont cuites ensemble, à la suite de quoi on dépose une troisième couche de revêtement faite d'un deuxième produit de revêtement en laque de base donnant la couleur et/ou l'effet et on dépose humide sur humide sur celle-ci une quatrième couche de revêtement faite d'un produit de revêtement en laque transparente et on cuit ensemble les troisième et quatrième couches de revêtement, l'épaisseur de couche sèche totale des deuxième et troisième couches de revêtement réalisées avec les produits de revêtement en laque de base étant comprise entre 15 et 40 µm et la proportion de la deuxième couche de revêtement représentant de 20 à 50 % de l'épaisseur de couche sèche totale des deuxième et troisième couches de revêtement. 25
2. Procède selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de couche sèche totale des deuxième et troisième couches de revêtement produites à partir des produits de revêtement en laque de base est de 20 à 35 µm. 30
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la part de la deuxième couche de revêtement dans l'épaisseur de couche sèche totale des deuxième et troisième couches de revêtement produites à partir des produits de revêtement en laque de base est de 25 à 40 % de l'épaisseur de couche sèche totale des deuxième et troisième couches de revêtement. 35
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise pour réaliser les deuxième et troisième couches de revêtement des produits de revêtement en laque de base dont les nuances de couleurs sont voisines l'une de l'autre ou de préférence identiques. 40
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise pour réaliser les deuxième et troisième couches de revêtement des produits de revêtement en laque de base qui contiennent les mêmes liants et les mêmes agents de réticulation éventuels. 45
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise respectivement pour les deuxième et troisième couches de revêtement un produit de revêtement en laque de base aqueuse. 50
7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise des produits de revêtement en laque de base dans lesquels les liants et les agents de réticulation éventuels sont présents en quantité égale ou bien la plage de variation quantitative des liants et des agents de réticulation éventuels dans la composition de résine solide est inférieure à 30 %, ramenée à chaque fois à leurs proportions en poids relatives. 55
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour réaliser la deuxième couche de revêtement, on utilise un produit de revêtement en laque de base aqueuse qui est obtenu par l'utilisation ou du moins l'utilisation partielle de l'excédent de peinture (overspray) résultant de la réalisation de la troisième couche de revêtement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour la mise en peinture multicouches de carrosseries ou d'éléments de carrosserie de véhicules automo-

biles.

- 10.** Carrosseries ou éléments de carrosserie de véhicules automobiles avec une peinture multicouche obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55